

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 mars 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/21523 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **G11B 7/24**

(74) Mandataires : **BURBAUD, Eric** etc.; Cabinet Plasseraud,  
84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02711

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(22) Date de dépôt international : 31 août 2001 (31.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/11230 4 septembre 2000 (04.09.2000) FR  
01/06004 4 mai 2001 (04.05.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **DIXET**  
[FR/FR]; 2, avenue Michel de Cimiez, Villa d'Auvare,  
F-06000 Nice (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

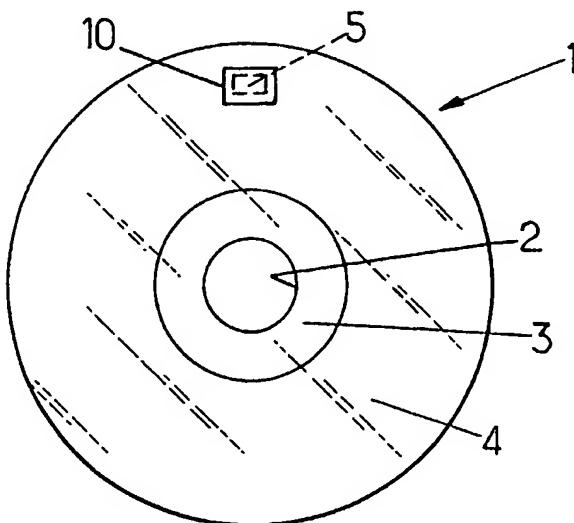
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DUBOIS,**  
**Jean-Claude** [FR/FR]; 65 av. Claude Nicolas Ledoux,  
F-78114 Magny-Les-Hameaux (FR). **MILGRAM, Mau-**  
**rice** [FR/FR]; 7, place Pinel, F-75013 Paris (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégés,  
se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: SECURE OPTICAL READ DATA MEDIUM

(54) Titre : SUPPORT SECURISE DE DONNEES A LECTURE OPTIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a secure optical  
read data medium (1) comprising a data medium zone (4)  
readable with a scanning light beam and at least a photo-  
sensitive part (5) provided with a sensitive material and  
exposed to the scanning light beam. The photosensitive  
material contains an active substance consisting of a com-  
pound of the diarylethene family.

(57) Abrégé : Support sécurisé de données (1) à lecture  
optique comprenant une zone de support de données (4)  
lisible par un faisceau lumineux de lecture et au moins  
une partie photosensible (5) dotée d'un matériau photo-  
sensible et exposée au faisceau lumineux de lecture. Le  
matériau photosensible contient une matière active consti-  
tuée par un composé de la famille des diaryléthènes.

WO 02/21523 A1

Support sécurisé de données à lecture optique.

La présente invention est relative aux supports sécurisés de données à lecture optique.

5 Plus particulièrement, l'invention concerne un support sécurisé de données à lecture optique qui comprend une zone de support de données lisible par un faisceau lumineux de lecture et au moins une partie photosensible dotée d'un matériau photosensible exposé au faisceau  
10 lumineux de lecture, le matériau photosensible présentant au moins une propriété optique modifiable par le faisceau lumineux de lecture.

Le document EP-A-0 903 732 décrit un exemple d'un tel support de données, dans lequel le matériau  
15 photosensible est constitué notamment par du niobate de lithium. Le support de données décrit dans ce document donne satisfaction, mais le niobate de lithium présente l'inconvénient de nécessiter une énergie lumineuse relativement importante pour changer d'état optique. Compte  
20 tenu de la relativement faible puissance des faisceaux lumineux de lecture couramment utilisés, il est donc nécessaire d'exposer le matériau photosensible pendant un temps relativement long au faisceau lumineux de lecture pour que ce matériau change d'état optique.

25 Plus généralement, tous les matériaux photosensibles utilisés jusqu'à présent pour sécuriser des supports de données présentaient cet inconvénient, ce qui dans certains cas obligeait même à utiliser un faisceau laser distinct du faisceau de lecture pour faire changer  
30 d'état le matériau photosensible. Il existe donc un besoin pour un matériau photosensible présentant une énergie de changement d'état suffisamment faible pour que ce changement d'état n'entraîne pas un ralentissement trop important du processus de lecture du support de données.

35 La présente invention a notamment pour but de

répondre à ce besoin.

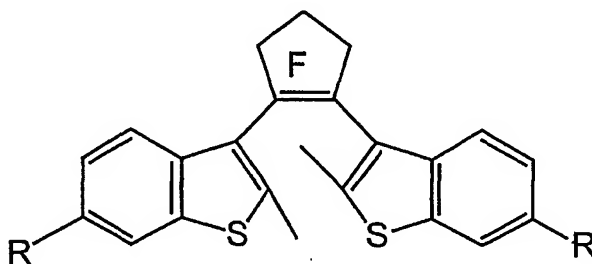
A cet effet, selon l'invention, un support de données du genre en question est caractérisé en ce que le matériau photosensible contient une matière active  
5 constituée par un composé de la famille des diaryléthènes.

Le changement d'état optique de ce matériau photosensible particulier nécessite une énergie lumineuse suffisamment faible pour que, compte tenu des puissances des faisceaux optiques de lecture couramment utilisés, ce  
10 changement d'état optique intervienne en un temps d'exposition extrêmement bref.

De plus, ce matériau photosensible présente également l'avantage d'être sensible aux longueurs d'onde utilisées habituellement dans les faisceaux optiques de  
15 lecture de supports de données.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le composé de la famille des diaryléthènes est un  
20 composé substitué ou non substitué répondant à la formule générale :



(I)

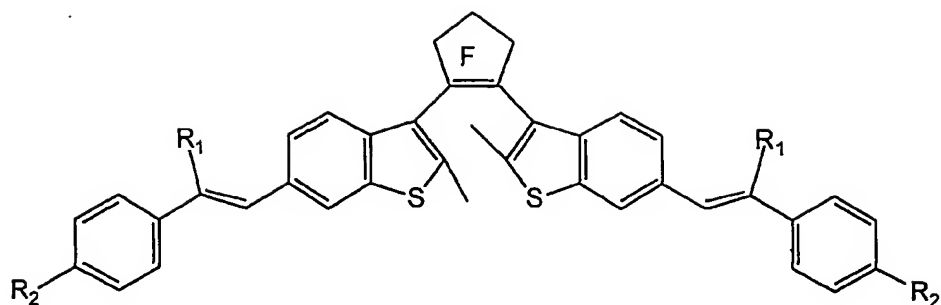
25

dans laquelle R représente un radical styryle substitué ou non substitué ;

- le composé de la famille des diaryléthènes est un composé substitué ou non substitué répondant à la formule

3

générale :



(I')

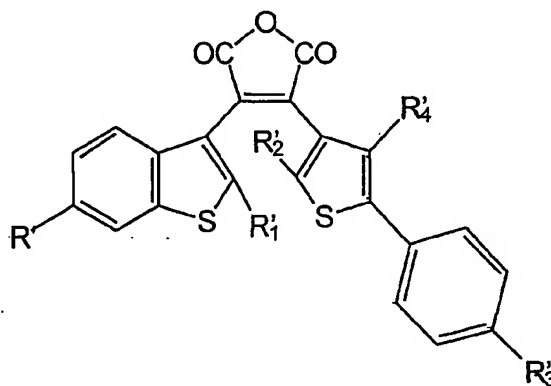
5 dans laquelle :

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont choisis chacun, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un alkyle C1 à C6, et un alcoxy C1 à C6 ;

10 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> représente -O-CH<sub>3</sub> ;

- R<sub>1</sub> représente CH<sub>3</sub> et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ;

15 - le composé de la famille des diaryléthènes est un composé substitué ou non substitué répondant à la formule générale :



(II)

dans laquelle  $R'$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  sont choisis chacun, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un alkyle, et un alcoxy ;

- $R'$  représente un atome d'hydrogène,  $R'_1$  représente  $-O-CH_3$ ,  $R'_2$  et  $R'_4$  représentent  $CH_3$ , et  $R'_3$  représente  $-O-CH_3$  ;
- le support de données est un disque optique ;
- le support de données est choisi parmi les CD-ROM et les DVD ;
- 10 - le support de données comporte une zone de données qui inclut au moins partiellement ladite partie photosensible ;
- le support de données comporte une matrice transparente qui présente une face porteuse d'information
- 15 sur laquelle est disposé ledit matériau photosensible sous la forme d'une fine couche, la couche de matériau photosensible et la face porteuse d'information de la matrice étant recouvertes par une couche de métallisation réfléchissante ;
- 20 - le matériau photosensible se présente sous la forme d'une couche ayant une épaisseur comprise entre 0,2 et 10 microns, cette épaisseur pouvant aller jusqu'à 60 microns ;
- le matériau photosensible comprend en outre un
- 25 polymère transparent solide auquel est mélangée la matière active dudit matériau photosensible ;
- la matière active présente une concentration de 10 à 30 % en masse par rapport au polymère transparent ;
- le matériau photosensible présente une
- 30 coloration bleue et est adapté pour se décolorer lorsqu'il reçoit une énergie lumineuse suffisante dans une plage de longueurs d'ondes incluant la valeur 635 nanomètres ;
- le matériau photosensible est incolore et est adapté pour se colorer en bleu lorsqu'il reçoit une énergie
- 35 lumineuse suffisante dans une plage de longueurs d'ondes au

moins partiellement comprise entre 300 et 400 nm.

- la partie photosensible du support de données est recouverte par un cache amovible opaque ;

- le support de données constitue un DVD qui  
5 comprend deux substrats collés l'un sur l'autre au moyen d'une couche intermédiaire formée au moins partiellement par ledit matériau photosensible, cette couche intermédiaire comprenant au moins la matière active dudit matériau photosensible ainsi qu'un polymère transparent  
10 solide qui adhère sur les deux substrats du DVD ;

- ledit polymère transparent est un photopolymère ;

- ledit photopolymère est adapté pour polymériser par irradiation aux rayonnements ultraviolets.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante de deux de ses formes de réalisation, donnée à titre d'exemples non limitatifs, en regard des dessins joints.

20 Sur les dessins :

- la figure 1 est une vue en plan d'un disque optique selon une forme de réalisation de l'invention,

- la figure 2 est une vue de détail en coupe du disque optique de la figure 1, lorsqu'il s'agit d'un CD-ROM,  
25

- et la figure 3 est une vue de détail en coupe du disque optique de la figure 1, lorsqu'il s'agit d'un DVD.

30 Sur les différentes figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou similaires.

La figure 1 représente un disque optique, notamment de type CD-ROM ou DVD, qui comprend un trou ou moyeu central 2 entouré par une zone 3 annulaire dépourvue de données, elle-même entourée par une zone de données 4 qui  
35 comporte des pistes de lecture hélicoïdales destinées à

être exposées à un faisceau lumineux de lecture, notamment un faisceau laser, lorsque le disque optique se trouve dans un lecteur approprié.

La zone de données 4 contient au moins une partie  
5 photosensible 5, qui peut le cas échéant constituer toute la zone de données 4 ou toute la surface du disque 1, ou qui pourrait éventuellement se trouver uniquement dans la zone 3 dépourvue de données, pourvu que ladite partie  
10 photosensible 5 soit exposée au faisceau lumineux de lecture. Avantageusement, cette partie photosensible 5 peut être recouverte par une étiquette autocollante amovible 10 opaque ou par un autre cache opaque (notamment l'emballage du disque optique 1) avant la première utilisation du disque optique 1.

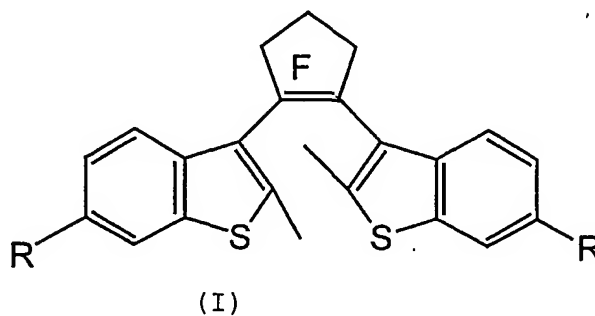
15 Comme représenté sur la figure 2 dans le cas particulier d'un CD-ROM, la partie photosensible 5 peut se présenter sous la forme d'une fine couche de matériau photosensible, d'une épaisseur pouvant être comprise entre 0,2 et 10 microns, avantageusement comprise entre 0,5 et 5  
20 microns, et par exemple voisine de 4 microns. Cette épaisseur peut toutefois être supérieure et atteindre par exemple 60 microns.

Cette couche 5 peut être disposée notamment sur la surface porteuse d'information de la matrice transparente 6  
25 du disque optique, laquelle matrice est réalisée classiquement en matière plastique, par exemple en polycarbonate. De plus, la couche photosensible 5, comme le reste de la surface porteuse d'information de la matrice 6, peut être classiquement recouverte par une fine couche de  
30 métallisation 7 qui permet de lire le disque 1 par réflexion d'un faisceau laser de lecture 9 qui traverse la matrice transparente 6, et la couche de métallisation 8 est elle-même recouverte, à l'opposé de la matrice 6, par une  
35 couche protectrice 8 de polycarbonate ou autre matière plastique.

Selon l'invention, le matériau photosensible utilisé dans la partie 5 du disque optique comprend une matière active qui est un photochrome constitué par un composé de la famille des diaryléthènes.

5. Un premier exemple de ce composé est de préférence le 1,2-(méthyl-2)-benzothiophène-3-yl)perfluorocyclopentène (ou ses composés substitués), de formule développée :

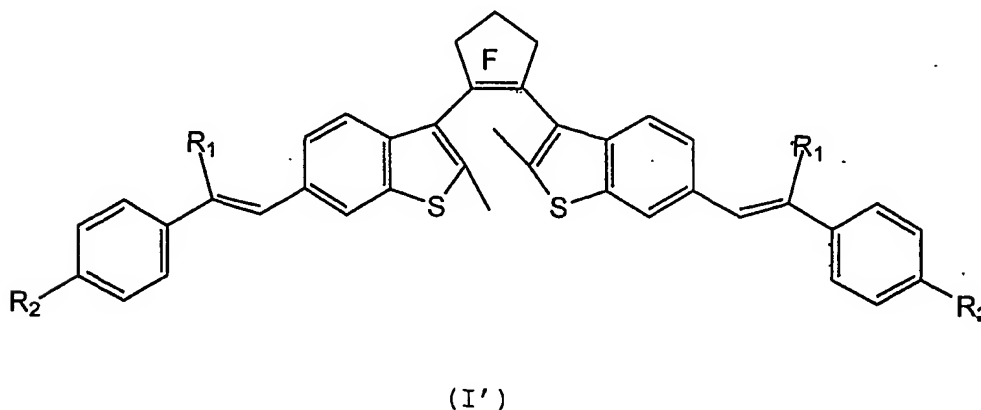
10



dans laquelle R représente un radical styryle substitué ou non substitué.

15. Selon une variante de cet exemple, ce composé est le 1,2-(styryl-6,méthyl-2)-benzothiophène-3-yl)perfluorocyclopentène (ou ses composés substitués) de formule développée :

20

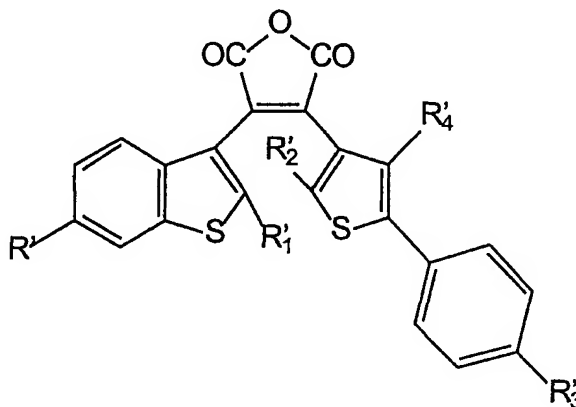




dans laquelle  $R_1$  représente par exemple un atome d'hydrogène et  $R_2$  représente par exemple un méthoxy, tel que notamment  $-O-CH_3$ .

Alternativement,  $R_1$  représente par exemple un alkyle tel que notamment  $CH_3$ , et  $R_2$  représente par exemple un atome d'hydrogène.

Un second exemple de ce composé est de préférence le 1,2-(benzothiophène-3-yl, phényl-5-thiophène-3-yl)anhydride maléique (ou ses composés substitués), de formule développée :



(II)

Selon une variante de cet exemple,  $R'$  représente par exemple un atome d'hydrogène,  $R'_1$  représente par exemple un méthoxy, tel que notamment  $-O-CH_3$ ,  $R'_2$  représente par exemple un méthyle, tel que notamment  $CH_3$ ,  $R'_3$  représente par exemple un méthoxy, tel que notamment  $-O-CH_3$ , et  $R'_4$  représente par exemple un méthyle, tel que notamment  $CH_3$ .

Ce photochrome est commercialisé en particulier par la Société japonaise KOBE NATURAL PRODUCTS, KOBE, JAPON et disponible également auprès du Professeur MASAHIRO IRIE, UNIVERSITE DE KYUSHU, JAPON (voir également la publication M. IRIE and K. UCHIDA, Bull. Chem. Soc. Jpn, 71, 985

(1998)). Ce produit a également été décrit dans le document JP-2 711 212.

Il s'agit d'un photochrome bistable à mémoire, qui est initialement sous une forme A peu colorée et qui peut  
5 être coloré en bleu par irradiation sous UV à 334 nanomètres pour passer sous une forme B.

Ce photochrome est avantageusement mélangé à un polymère transparent optiquement inerte, tel que par exemple le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le PC  
10 (polycarbonate), ou le PVB (polyvinyle butyral). La concentration du photochrome est de préférence comprise entre 10 et 30 % en masse par rapport au polymère transparent.

Ce mélange est déposé en solution sur la face  
15 porteuse d'information de la matrice 6, après enregistrement des informations sur cette face mais avant métallisation. Ce dépôt est avantageusement fait par centrifugation à la tournette ("spin-coating"), c'est à dire en faisant tourner la matrice 6, de façon à réaliser  
20 la couche mince 5, le cas échéant après avoir collé un cache amovible sur les parties de la matrice 6 qui ne sont pas destinées à recevoir la couche 5.

Pour réaliser la solution qui contient le photochrome, on peut par exemple mettre le polymère  
25 optiquement inerte en solution dans un solvant ou un mélange de solvants tels que : méthyléthylcétone, cyclohexanone, cyclohexanol, trichloréthylène, chlorobenzène, toluène etc., avec une concentration de l'ordre de 5 à 20 % en masse suivant l'épaisseur souhaitée de la  
30 couche 5. Le photochrome est ensuite ajouté à la solution dans la proportion voulue.

Après dépôt de la couche 5 de matériau photosensible, on procède au dépôt de la couche de métallisation 7 puis de la couche protectrice 8.

35 Le photochrome est alors dans son état A, de sorte

que la couche 5 est transparente.

On colore ensuite cette couche 5 en bleu en la soumettant à un rayonnement UV de longueur d'onde 334 nanomètres, ce qui fait passer le photochrome dans son état  
5 B (couleur bleue).

On appose alors l'étiquette 10 sur la partie photosensible 5 du disque, ou on maintient cette partie à l'obscurité par tout autre moyen pendant la durée du stockage du disque 1, de façon que ladite coloration reste  
10 stable.

Comme représenté sur la figure 3, dans le cas particulier d'un DVD, la couche photosensible 5 peut être constituée par une couche de colle interposée entre deux substrats 11, 12 superposés, porteurs de l'information  
15 stockée dans le DVD.

Dans ce cas, la couche photosensible 5 comprend, d'une part, une matière active choisie dans les exemples précédemment cités, et d'autre part, un polymère transparent adapté pour coller les deux substrats 11, 12  
20 l'un à l'autre.

De préférence, ce polymère transparent est un photopolymère adapté pour se polymériser en présence de rayonnement UV.

Plus particulièrement, il peut s'agir d'un  
25 polyacrylate comportant un photoamorceur spécialement choisi (il peut s'agir notamment de résine polyacrylique contenant dans des proportions de 0,1 à 15 % du photoamorceur "Irgacure 1700" vendu par la Société NOVARTIS, compatible avec le photochrome).

30 On notera par ailleurs que la couche 5 de matériau photosensible pourrait s'étendre sur seulement une partie des surfaces en regard des substrats 11, 12 auquel cas ces substrats seraient séparés l'un de l'autre uniquement par du photopolymère tel qu'un polyacrylate sur le reste de la  
35 surface du DVD.

La concentration du photochrome dans la couche 5 peut être par exemple comprise entre 10 et 30 % en masse, voire entre 1 et 30 % en masse, par rapport au polymère transparent, comme dans l'exemple précédent, et le procédé de dépôt de la couche 5 est par ailleurs identique ou  
5 similaire à celui décrit précédemment, l'épaisseur de la couche 5 étant également comprise entre 0,2 et 10 microns, voire entre 0,2 et 60 microns.

Une fois la couche 5 déposée sur l'un 12 des  
10 substrats 11, 12, on superpose l'autre substrat 11 du DVD sur ladite couche 5 et on expose le DVD à un rayonnement UV de longueur d'onde 334 nanomètres, dans le cas où le photochrome est le composé de formule II susmentionnée, ce qui fait passer le photochrome dans son état B (couleur  
15 bleue) tout en polymérisant le polyacrylate de la couche 5 et en collant ainsi les deux substrats 10, 11 l'un sur l'autre.

Comme dans l'exemple précédemment décrit, on appose alors l'étiquette 10 sur la partie photosensible 5 du DVD,  
20 ou en maintient cette partie à l'obscurité par tout autre moyen pendant la durée de stockage du disque 1, de façon que la coloration de la partie photosensible 5 reste stable.

Le disque optique 1 ainsi obtenu (figure 2 ou  
25 figure 3) peut par exemple être utilisé comme suit.

Lors de la première utilisation du disque 1, on enlève l'étiquette 10 pour laisser la couche photosensible exposée au faisceau laser de lecture 9 lorsque le disque 1 est ensuite introduit dans un lecteur approprié appartenant  
30 par exemple à un micro-ordinateur ou autre appareil électronique.

Au début de la lecture du disque 1, le photochrome est sous la forme B et empêche le faisceau laser de lecture 9 de lire les données portées par le disque en  
35 correspondance avec la partie photosensible 5.

Après un temps d'exposition prédéterminé au faisceau laser 9 de lecture qui présente par exemple une longueur d'onde de 635 nanomètres, le photochrome de la partie photosensible 5 du disque se décolore dans les zones 5a balayées par le faisceau 9, de sorte que les données du disque se trouvant en correspondance avec la partie photosensible 5 peuvent alors être lues par le faisceau laser 9.

A titre d'exemple, avec un lecteur de CD-ROM ou de DVD doté d'une diode laser de 1 mW à 635 nanomètres, une couche photosensible 5 d'épaisseur 4 microns contenant 20 % en masse du photochrome susmentionné dans du PMMA ou dans un photopolymère polyacrylate, subit une décoloration correspondant à 15 % de variation d'absorption optique pour un temps d'exposition au faisceau laser de 100 nanosecondes, avec une tache de focalisation (surface insolée) de 0,5 microns. Cette sensibilité correspond à des densités d'énergie de quelques nanowatts par cm<sup>2</sup> pour décolorer le photochrome.

L'ordinateur ou autre appareil électronique qui pilote le lecteur du disque optique peut ainsi s'assurer de la présence du matériau photosensible sur le disque optique en vérifiant par exemple qu'au moins certaines des données du disque sont initialement illisibles puis deviennent lisibles après un temps prédéterminé d'exposition au faisceau laser 9 de lecture, ce qui garantit d'une part, que le disque optique est un original et d'autre part, qu'il n'a jamais été utilisé.

Au cours de la phase de vérification du disque optique, on pourra faire appel notamment aux processus d'identification et de sécurisation décrits dans le document EP-A-0 903 732 susmentionné.

Ainsi, il est par exemple possible d'interdire des installations multiples d'un logiciel porté par le disque optique. Il va de soi que cet exemple d'application n'est

pas limitatif.

On notera par ailleurs que le matériau photosensible peut être déposé sur le disque optique selon un motif complexe, ou être coloré à travers un masque selon un motif complexe dans la phase d'exposition aux rayons UV, de façon à rendre plus complexe le processus d'authentification du disque optique original.

Le matériau photosensible peut être également déposé localement sur le disque optique selon un procédé classique tel que notamment par un procédé de type jet d'encre ou par microlithographie.

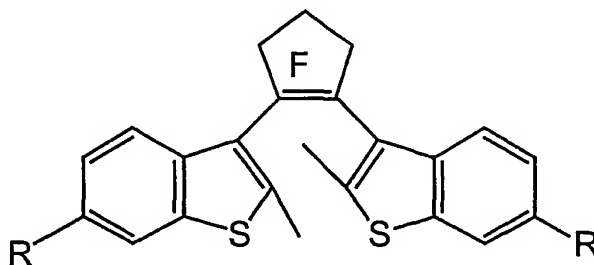
Par ailleurs, lorsque le faisceau lumineux de lecture est un faisceau ultraviolet, situé par exemple au moins partiellement dans la plage de longueurs d'ondes comprise entre 300 et 400 nm, on peut faire fonctionner le photochrome selon un processus inverse du processus décrit ci-dessus. Autrement dit, le photochrome est initialement laissé incolore, de sorte qu'au début de l'utilisation du disque optique (par exemple un DVD), le photochrome permet la lecture du disque par le faisceau lumineux de lecture. Par la suite, dès que la zone comportant le photochrome a reçu une énergie lumineuse suffisante du faisceau lumineux de lecture, le photochrome se colore en bleu et empêche alors la lecture des informations recouvertes par ledit photochrome.

L'ordinateur ou autre appareil électronique qui pilote le lecteur du disque optique peut ainsi s'assurer de la présence du matériau photosensible sur le disque optique en vérifiant le changement d'état de la zone photosensible et le cas échéant le temps d'exposition nécessaire pour ce changement d'état, ce qui permet d'authentifier le disque optique.

REVENDICATIONS

1. Support sécurisé de données (1) à lecture  
optique qui comprend une zone de support de données (4)  
5 lisible par un faisceau lumineux de lecture (9) et au moins  
une partie photosensible (5) dotée d'un matériau  
photosensible et exposée au faisceau lumineux de lecture,  
le matériau photosensible présentant au moins une propriété  
optique modifiable par le faisceau de lecture,  
10 **caractérisé en ce** que le matériau photosensible contient  
une matière active constituée par un composé de la famille  
des diaryléthènes.

2. Support de données selon la revendication 1,  
dans lequel le composé de la famille des diaryléthènes est  
15 un composé substitué ou non substitué répondant à la  
formule générale :



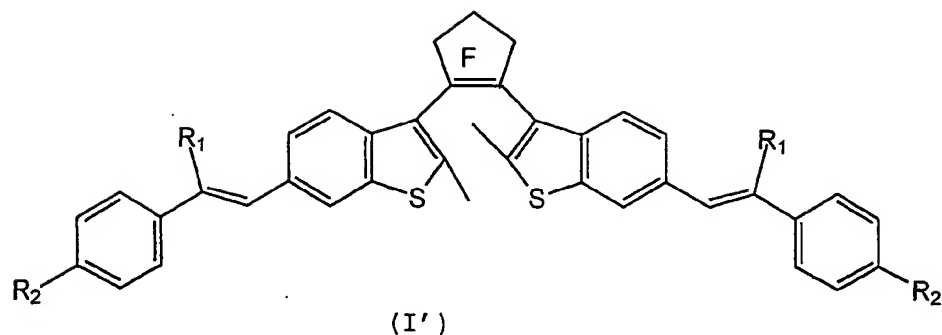
20

(I)

dans laquelle R représente un radical styryle substitué ou  
non substitué .

3. Support de données selon la revendication 2,  
25 dans lequel le composé de la famille des diaryléthènes est  
un composé substitué ou non substitué répondant à la  
formule générale :

15



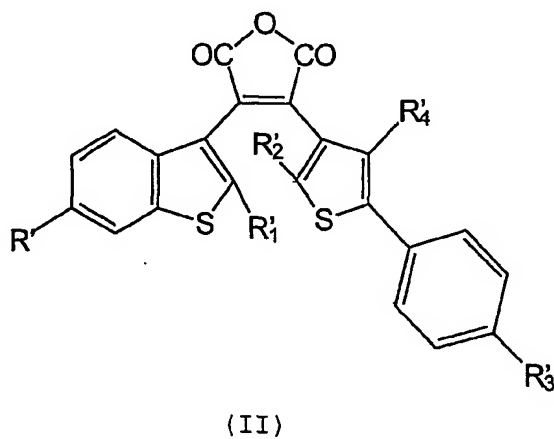
dans laquelle :

$R_1$  et  $R_2$  sont choisis chacun, indépendamment l'un de  
 5 l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un alkyle C1 à C6, et  
 un alcoxy C1 à C6.

4. Support de données selon la revendication 3,  
 dans lequel  $R_1$  représente un atome d'hydrogène et  $R_2$   
 représente  $-O-CH_3$ .

10 5. Support de données selon la revendication 3,  
 dans lequel  $R_1$  représente  $CH_3$  et  $R_2$  représente un atome  
 d'hydrogène.

6. Support de données selon la revendication 1,  
 dans lequel le composé de la famille des diaryléthènes est  
 15 un composé substitué ou non substitué répondant à la  
 formule générale :





dans laquelle  $R'$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  sont choisis chacun, indépendamment l'un de l'autre, parmi un atome d'hydrogène, un alkyle, et un alcoxy.

7. Support de données selon la revendication 6,  
5 dans lequel  $R'$  représente un atome d'hydrogène,  $R'_1$  représente  $-O-CH_3$ ,  $R'_2$  et  $R'_4$  représentent  $CH_3$ , et  $R'_3$  représente  $-O-CH_3$ .

8. Support de données selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constituant un disque optique.

10 9. Support de données selon la revendication 8, choisi parmi les CD-ROM et les DVD.

10. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une zone de données (4) qui inclut au moins partiellement ladite partie  
15 photosensible (5).

11. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une matrice transparente (6) qui présente une face porteuse d'information sur laquelle est disposé ledit matériau  
20 photosensible sous la forme d'une fine couche, la couche de matériau photosensible et la face porteuse d'information de la matrice étant recouvertes par une couche de métallisation réfléchissante (7).

12. Support de données selon l'une quelconque des  
25 revendications précédentes, dans lequel le matériau photosensible se présente sous la forme d'une couche (5) ayant une épaisseur comprise entre 0,2 et 60 microns.

13. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau  
30 photosensible comprend en outre un polymère transparent solide auquel est mélangée la matière active dudit matériau photosensible.

14. Support de données selon la revendication 13, dans lequel la matière active présente une concentration de  
35 10 à 30 % en masse par rapport au polymère transparent.

15. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau photosensible présente une coloration bleue et est adapté pour se décolorer lorsqu'il reçoit une énergie lumineuse suffisante dans une plage de longueurs d'ondes incluant la valeur 635 nm.

16. Support de données selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le matériau photosensible est incolore et est adapté pour se colorer en bleu lorsqu'il reçoit une énergie lumineuse suffisante dans une plage de longueurs d'ondes au moins partiellement comprise entre 300 et 400 nm.

17. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la partie photosensible (5) du support de données est recouverte par un cache amovible opaque (10).

18. Support de données selon l'une quelconque des revendications précédentes, constituant un DVD qui comprend deux substrats (11, 12) collés l'un sur l'autre au moyen d'une couche intermédiaire (5) formée au moins partiellement par ledit matériau photosensible, cette couche intermédiaire (5) comprenant au moins la matière active dudit matériau photosensible ainsi qu'un polymère transparent solide qui adhère sur les deux substrats (11, 12) du DVD.

19. Support de données selon la revendication 18, dans lequel ledit polymère transparent est un photopolymère.

20. Support de données selon la revendication 19, dans lequel ledit photopolymère est adapté pour polymériser par irradiation aux rayonnements ultraviolets.

FIG.1.

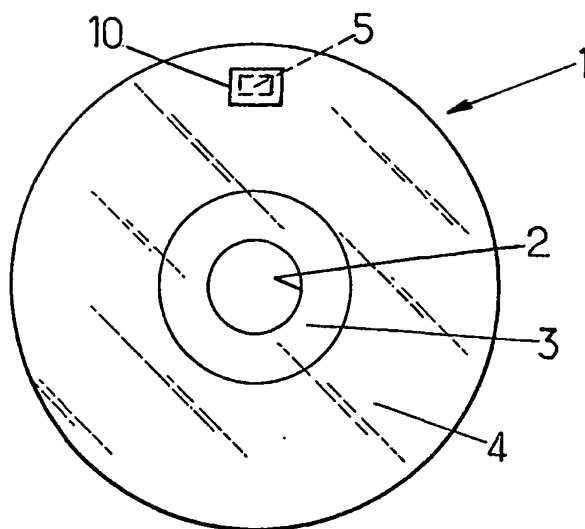


FIG.2.

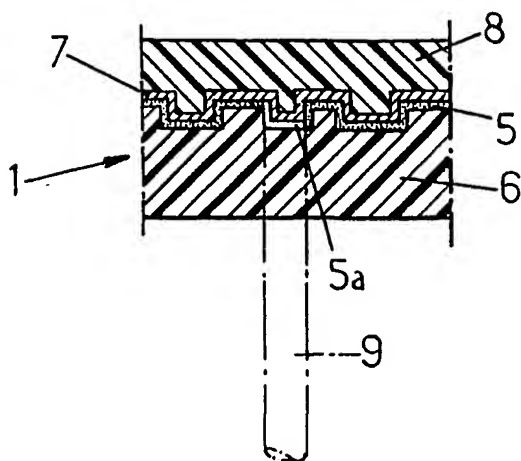
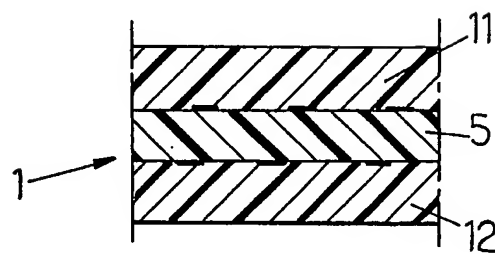


FIG.3.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 903 732 A (MILGRAM.M) 24 March 1999 (1999-03-24) cited in the application column 1, line 3 -column 2, line 12; claims 1-9	1-16
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E06, AN 1995-167236 XP002168117 & JP 07 089954 A (KANEBO), 4 April 1995 (1995-04-04) abstract	1-5,8-16
Y	US 5 443 940 A (F.TATEZONO) 22 August 1995 (1995-08-22) claims 1-8	1,6-16

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2001

Date of mailing of the international search report

18/12/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02711

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199202 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-012342 XP002168118 & JP 03 261947 A (KANEBO), 21 November 1991 (1991-11-21) abstract ----	1
A	EP 0 488 153 A (SANYO) 3 June 1992 (1992-06-03) claims 1-22 ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199224 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E06, AN 1992-196667 XP002168119 & JP 04 128834 A (TOPPAN PRINTING), 30 April 1992 (1992-04-30) abstract ----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E07, AN 1995-272886 XP002168121 & JP 07 173151 A (KANEBO), 11 July 1995 (1995-07-11) abstract ----	1
A	EP 1 000 993 A (DAINIPPON INK) 17 May 2000 (2000-05-17) claim 10 -----	18-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 903732	A	24-03-1999	FR 2768842 A1 EP 0903732 A1	26-03-1999 24-03-1999
JP 7089954	A	04-04-1995	JP 2711212 B2	10-02-1998
US 5443940	A	22-08-1995	JP 6167764 A DE 69308909 D1 DE 69308909 T2 EP 0554000 A1 US 5352563 A	14-06-1994 24-04-1997 28-08-1997 04-08-1993 04-10-1994
JP 3261947	A	21-11-1991	NONE	
EP 488153	A	03-06-1992	DE 69126407 D1 DE 69126407 T2 DE 69130158 D1 DE 69130158 T2 EP 0488153 A1 EP 0495185 A2 JP 5011406 A US 5281501 A US 5376511 A	10-07-1997 15-01-1998 15-10-1998 06-05-1999 03-06-1992 22-07-1992 22-01-1993 25-01-1994 27-12-1994
JP 4128834	A	30-04-1992	NONE	
JP 7173151	A	11-07-1995	JP 2676698 B2	17-11-1997
EP 1000993	A	17-05-2000	EP 1000993 A1 WO 9961542 A1	17-05-2000 02-12-1999

# RAPPORT RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 01/02711

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G11B7/24

*Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB*

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G11B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 903 732 A (MILGRAM.M) 24 mars 1999 (1999-03-24) cité dans la demande colonne 1, ligne 3 - colonne 2, ligne 12; revendications 1-9 ---	1-16
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E06, AN 1995-167236 XP002168117 & JP 07 089954 A (KANEBO), 4 avril 1995 (1995-04-04) abrégé ---	1-5, 8-16
Y	US 5 443 940 A (F. TATEZONO) 22 août 1995 (1995-08-22) revendications 1-8 ---	1, 6-16
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vanhecke, H

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199202 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-012342 XP002168118 & JP 03 261947 A (KANEBO), 21 novembre 1991 (1991-11-21) abrégé ---	1
A	EP 0 488 153 A (SANYO) 3 juin 1992 (1992-06-03) revendications 1-22 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199224 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E06, AN 1992-196667 XP002168119 & JP 04 128834 A (TOPPAN PRINTING), 30 avril 1992 (1992-04-30) abrégé ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E07, AN 1995-272886 XP002168121 & JP 07 173151 A (KANEBO), 11 juillet 1995 (1995-07-11) abrégé ---	1
A	EP 1 000 993 A (DAINIPPON INK) 17 mai 2000 (2000-05-17) revendication 10 -----	18-20



# RAPPORT RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements fournis aux membres de familles de brevets

de Internationale No

PCT/FR 01/02711

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 903732	A	24-03-1999	FR 2768842 A1 EP 0903732 A1	26-03-1999 24-03-1999
JP 7089954	A	04-04-1995	JP 2711212 B2	10-02-1998
US 5443940	A	22-08-1995	JP 6167764 A DE 69308909 D1 DE 69308909 T2 EP 0554000 A1 US 5352563 A	14-06-1994 24-04-1997 28-08-1997 04-08-1993 04-10-1994
JP 3261947	A	21-11-1991	AUCUN	
EP 488153	A	03-06-1992	DE 69126407 D1 DE 69126407 T2 DE 69130158 D1 DE 69130158 T2 EP 0488153 A1 EP 0495185 A2 JP 5011406 A US 5281501 A US 5376511 A	10-07-1997 15-01-1998 15-10-1998 06-05-1999 03-06-1992 22-07-1992 22-01-1993 25-01-1994 27-12-1994
JP 4128834	A	30-04-1992	AUCUN	
JP 7173151	A	11-07-1995	JP 2676698 B2	17-11-1997
EP 1000993	A	17-05-2000	EP 1000993 A1 WO 9961542 A1	17-05-2000 02-12-1999

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241254

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 333/54			C 0 7 D 333/54	
333/64			333/64	
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-51593

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県春日市春日公園1-29-4-404

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1丁目29番地4-404

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 アモルファスフォトクロミック材料とこれを用いた光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 成膜時にバインダー樹脂を必要としないフォトクロミック材料を得る。

【解決手段】 アダマンチル基置換ヘテロ5員環を少なくとも1つヘテロアリアル部にもつジヘテロアリアルエテン系化合物からなるアモルファス性フォトクロミック材料。

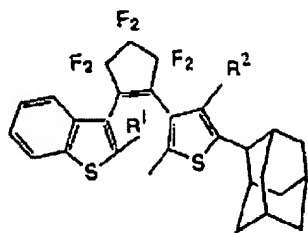
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アダマンチル基置換ヘテロ5員環を少なくとも1つヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるアモルファスフォトクロミック材料。

【請求項2】 該ヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、フラン環、セレンフェン環のいずれかである請求項1記載のアモルファスフォトクロミック材料。

【請求項3】 該ジヘテロアリールエテン系化合物が一般式

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基又はアルコキシ基を示し、R<sup>2</sup>は、アルキル基もしくは水素原子を示す。)で表される化合物である請求項1または2に記載のアモルファスフォトクロミック材料。

【請求項4】 光の照射により情報の記録、読み取りができる記録部を設けた光記録媒体であって、記録部に請求項1～3のいずれか1項に記載されたアモルファスフォトクロミック材料が含まれることを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアモルファスフォトクロミック材料及びそれを用いた光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料とは、光の作用により化学結合状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料である。この際、吸収スペクトルあるいは屈折率が変化する。この物性変化を光記録に応用することが研究されている。従って吸光度又は屈折率をいかに大きく変化させるかが研究の焦点となっている。

【0003】かかる吸光度あるいは屈折率を大きく変化させるためには2つの方法が考えられる。1つは分子自体の吸光係数や屈折率を上げることであり、もう1つは分子の存在密度を上げることである。従来のフォトクロミック材料はそれ単独で膜を形成しようとすると、微細な結晶状態となり、いわば基板上に粉がふいたような状態になってしまうため、いずれもフォトクロミック性を有する分子を固体高分子媒体中に分散させたものとして使用されていた。このため、フォトクロミック性を有する分子の濃度を上げることが困難であり、光吸収や屈折率の十分な変化が得られにくいという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、高分子媒体を用いずともフォトクロミック反応する分子を得ることであり、さらにはかかるフォトクロミック性を有する分子を用いた光記録媒体を提供することにある。

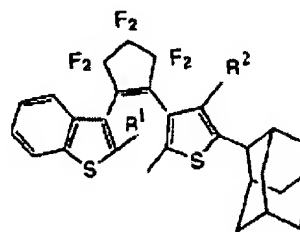
## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は、各種物質を検討した結果、特定の置換基を有するフォトクロミック性を有する分子が、アモルファス性を示し、その結果高分子媒体を使用せずに薄膜を形成でき、フォトクロミック性を示すことを見出し本発明に到達した。

【0006】すなわち本発明の要旨は、アダマンチル基置換ヘテロ5員環をヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるアモルファスフォトクロミック材料、より好ましくは該ヘテロ5員環がピロール、チオフェン、フラン、セレンフェンのいずれかである前述のフォトクロミック材料、さらに好ましくは該ジヘテロアリールエテン系化合物が下記一般式(1)で表される化合物である前述のフォトクロミック材料、

## 【0007】

【化2】



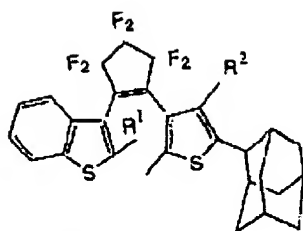
【0008】(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基又はアルコキシ基を示し、R<sup>2</sup>は、アルキル基もしくは水素原子を示す。)及び、光の照射により情報の記録、読み取りができる記録部を設けた光記録媒体であって、記録部に前述のアモルファスフォトクロミック材料が含まれることを特徴とする光記録媒体、に存する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明はアダマンチル基置換ヘテロ5員環をヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物が、アモルファス状態でフォトクロミック性を示すことを見出したものである。このようなもののうち、好ましいものは、ヘテロ5員環がピロール、チオフェン、フラン、セレンフェンのいずれかであるものである。このようなものとして具体的には下記一般式で表される化合物が挙げられる。

## 【0010】

【化3】



【0011】(式中、 $R^1$ はアルキル基又はアルコキシ基を示し、 $R^2$ は、アルキル基もしくは水素原子を示す。)

$R^1$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基が挙げられ、好ましくはメチル基である。 $R^2$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フロボキシ基などの低級アルキル基が挙げられ、好ましくはメトキシ基である。 $R^2$ のアルキル基としては、直鎖状または分岐状のアルキル基のいずれでもよく、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基が挙げられ、特に好ましくはメチル基である。

【0012】本発明のアダマンチル基置換ヘテロ5員環をヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物は、アモルファス状態でフォトクロミック性を示す。従ってその分子の存在密度を高めるため、高分子媒体を使用せずに膜として形成することが好ましい。上記化合物は、トルエン等の溶媒に溶解し、塗布することにより、膜として形成することができる。塗布方法としては、通常用いられる方法が使用でき、例えばバーコート、ロールコート、スピンコート等をもちいることができるが、均一な薄膜が容易に得られる点から好ましくはスピンコートである。

【0013】このようにして得られた薄膜は、アモルファス状態となり、又、ほぼ100%フォトクロミック材料の膜となる。このような膜を光記録媒体として用いることも可能である。

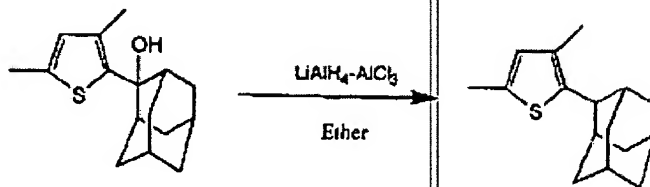
【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り実施例により限定されるものではない。

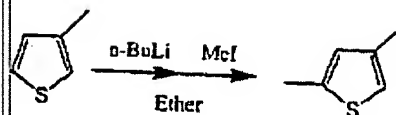
実施例1 アダマンチル基置換ジアリールエテンの合成  
2,4-ジメチルチオフェンの合成:

【0015】

【化4】



【0021】フラスコに $LiAlH_4$  650mg (17.1mmol)を入れて窒素置換後、 $AlCl_3$  24



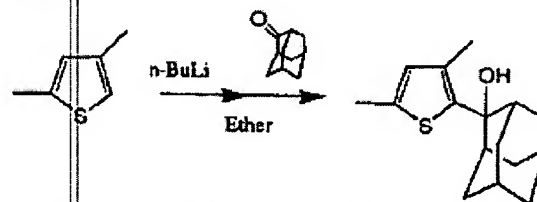
【0016】窒素置換したフラスコに3-メチルチオフェン25g (260mmol)、エーテル200ml、テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)を入れ、 $-60^\circ C$ まで冷却した。これにn-ブチルリチウム175ml (290mmol)を滴下し、室温で3時間撹拌した。再度 $-60^\circ C$ まで冷却後、ヨウ化メチル18ml (290mmol)を滴下し、ゆっくり温度を上げながら終夜撹拌した。冷水を加えた後、エーテル抽出した。希塩酸、水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを除去し、減圧蒸留(58mmHg,  $58 \sim 63^\circ C$ )により精製した。

【0017】NMRにより、2,3-ジメチルチオフェンと2,4-ジメチルチオフェンとの生成比率が1:4であることを確認した。収量2.2g (200mmol)、収率は77%であった。

2-(2-ヒドロキシ-2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフェンの合成

【0018】

【化5】



【0019】窒素置換したフラスコに、2,4-ジメチルチオフェン1.0g (9.0mmol)とエーテル25mlを入れ、 $-30^\circ C$ まで冷却した。n-ブチルリチウムを滴下後、1時間半還流撹拌した。再度 $-30^\circ C$ まで冷却後、2-アダマンタノンのエーテル溶液を滴下し、室温で3時間撹拌した。水を加えた後エーテルで抽出した。エーテル層を水で洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。収量は2.3gであった。

2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフェンの合成

【0020】

【化6】

g (15.3mmol)のエーテル溶液を加えた。室温で30分撹拌後、2-(2-ヒドロキシ-2-アダマン

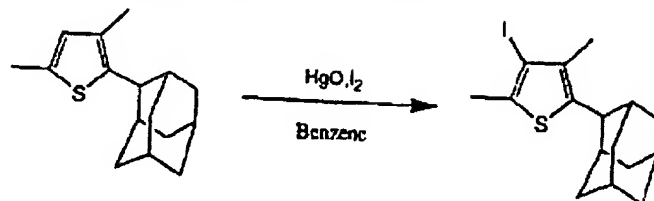
チル)-3,5-ジメチルチオフエン1.0g(3.8mmol)のエーテル溶液を加え、室温で終夜撹拌した。酢酸エチル水溶液で過剰のLiAlH<sub>4</sub>を分解し、エーテル抽出した。エーテル層を希塩酸水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、NMRにより2-

(2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフエンの生成を確認した。

2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチル-4-ヨードチオフエンの合成

【0022】

【化7】



【0023】フラスコに、2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフエン1g(4.0mmol)、ベンゼン50mlを加えてよく撹拌した。HgO950mg(4.4mmol)、ヨウ素1.2g(4.4mmol)をそれぞれ加えて、室温で3時間撹拌した。HgOを濾過後、エーテルで洗い込み、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムクロマトグラフィー、再結晶により精製した。

【0024】NMR、マスペクトル(MS)、元素分析により2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチル-4-ヨードチオフエンが生成したことを確認した。

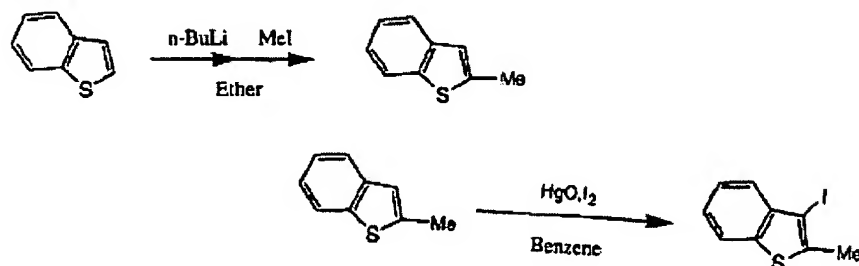
m.p. 106.5~108.8℃

収量 1.3g(3.5mmol) 収率87%

2-メチル-1-ベンゾチオフエンの合成

【0025】

【化8】



【0029】フラスコに、2-メチル-1-ベンゾチオフエン3.0g(4.0mmol)、ベンゼン150mlを入れて撹拌し、HgO4.3mg(22mmol)、ヨウ素4.3g(22mmol)を加えた。室温で3時間撹拌後、HgOを濾過した。エーテルで洗い込みをし、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水で順次洗浄後、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、カラムクロ

マトグラフィーにより精製した。

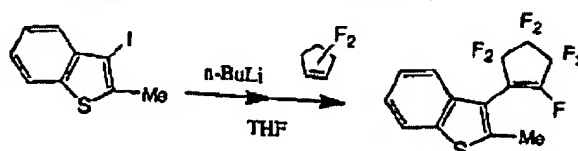
【0030】NMRにより目的物の生成を確認した。

収量 5.0g(18mmol)、収率 90%

2-メチル-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフエンの合成

【0031】

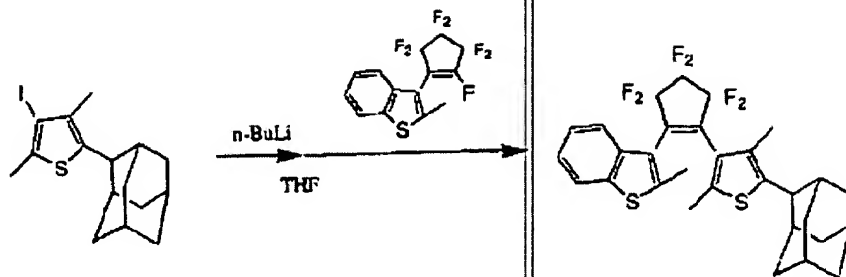
【化10】



【0032】フラスコに2-メチル-3-ヨードベンゾ

[b]チオフエン2.74g(10mmol)を入れて

窒素置換した。テトラヒドロフラン (THF) を加えて -60℃まで冷却し、*n*-ブチルリチウム 7.0 ml (11 mmol) を滴下した。-60℃で保持して1時間攪拌後、ペルフルオロシクロペンテン 1.9 ml (15 mmol) を加えた。徐々に温度を上げながら終夜攪拌した後、エーテルで抽出し、水で洗浄した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。カラムクロマトグラフィーにより精製した。NMR、MS、元素分析により目的物の生成を確認した。



【0035】フラスコに、2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチル-4-ヨードチオフェン 372 mg (1.0 mmol) を入れて窒素置換後、THF 15 ml を加え、-60℃以下に保持した。*n*-ブチルリチウム 0.7 ml (1.1 mmol) を滴下して1時間攪拌後、2-メチル-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフェン 23.74 mg (1.0 mmol) のTHF溶液を滴下した。徐々に温度を上げながら終夜攪拌した。エーテルで抽出後、水で洗浄し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。カラムクロマトグラフィー、再結晶により精製した。目的物の生成を元素分析により確認した。

【0036】

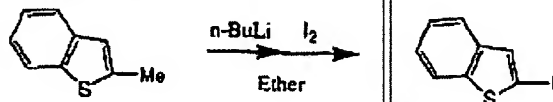
【表1】

	calcd	Found	Δ
C	63.59	63.49	-0.10
H	4.98	5.07	+0.09

m. p. 157.0~158.7℃

収量 242 mg (0.43 mmol)、収率 43%

【0037】このようにして得られたアダマンチル置換ヘテロ5員環をヘテロアリール部に有するジヘテロアリールエテン系化合物をトルエンに溶解し、スピコート



【0042】窒素置換したフラスコに、2-メチルベンゾ[b]チオフェン 1.34 g (10 mmol) に、エーテル 25 ml を入れて、-30℃まで冷却した。*n*-ブチルリチウム 7.0 ml (11 mmol) を滴下後、室温で1時間攪拌した。再度-30℃まで冷却した後、ヨウ素 3.0 g (12 mmol) のエーテル溶液を滴下

【0033】m. p. 70.5~72.6℃

収量 2.7 g (8.0 mmol)、収率 80%

1-[2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル]-2-[2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフェン-4-イル]ペルフルオロシクロペンテンの合成

【0034】

【化11】

ーにて塗布した。塗布膜は、膜厚 200 nm の安定したアモルファス状態となった。

【0038】実施例2

実施例1により得られたアモルファス薄膜のフォトクロミック反応等を調べた。閉環体のλ<sub>max</sub>はヘキサン溶液で535 nmであり、アモルファス状態で538 nmであった。量子収率は次の通り。

【0039】

【表2】

	開環反応 (300 nm)	閉環反応 (492 nm)
ヘキサン	0.14	0.031
アモルファス	0.10	0.029

(膜厚 200 nm)

【0040】実施例3 アダマンチル基置換ジアリールエテン②の合成

2-ヨードベンゾ[b]チオフェンの合成

【0041】

【化12】

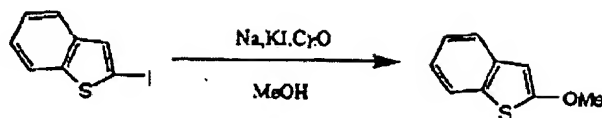
し、徐々に温度を上げながら終夜攪拌した。水を加えてから、エーテルで抽出し、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムクロマトグラフィーにより精製した。

【0043】NMRで目的物の生成を確認した。

収量 2.0 g (7.6 mmol)、収率 76%

2-メトキシベンゾ[b]チオフェンの合成  
【0044】

【化13】



【0045】2-ヨードベンゾ[b]チオフェン1.0 g (3.8 mmol)を入れたフラスコに、メタノール30 mlを加えて、-30℃まで冷却した。窒素気流下で金属ナトリウム612 mg (26.6 mmol)を少しずつ加えた。完全にナトリウムメトキシドとなった後、室温でCrOの316 mg (4.6 mmol)とヨウ化カリウム13 mg (0.08 mmol)を加えて、6時間還流撹拌した。CrOを濾過後、メタノールを除き、希硫酸でナトリウムメトキシドを分解した。クロロ

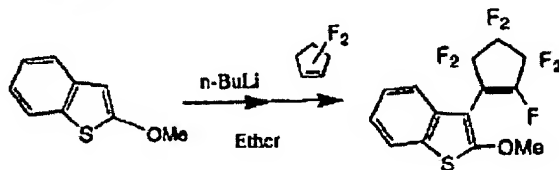
ホルムで抽出後、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。カラムクロマトグラフィにより精製した。

【0046】NMRで目的物の生成を確認した。

収量 550 mg (3.1 mmol)、収率 82%  
2-メトキシ-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフェンの合成

【0047】

【化14】



【0048】フラスコに、2-メトキシベンゾ[b]チオフェン400 g (2.2 mmol)を加えて窒素置換後、エーテル30 mlを加えて-30℃まで冷却した。n-ブチルリチウム1.6 ml (2.5 mmol)を滴下後、1時間半還流撹拌した。再び-30℃まで冷却し、ペルフルオロシクロペンテン0.37 g (3.3 mmol)を加えて徐々に温度上げながら終夜撹拌した。水を加えてからエーテル抽出し、水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムクロマトグラフィにより精製した。NMR, MS, 元素分析により目的物の生

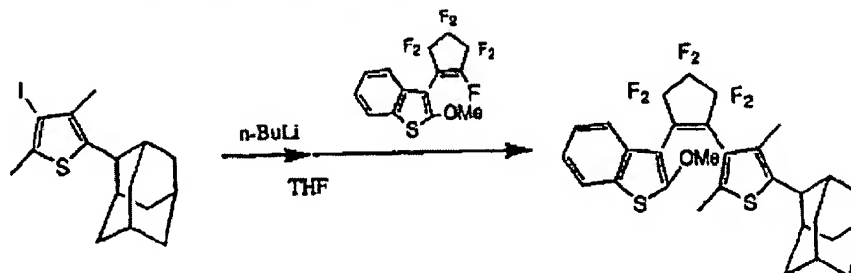
成を確認した。

【0049】m. p. 71.6~73.5

収量 500 g (1.4 mmol)、収率 64%  
1-[2-メトキシベンゾ[b]チオフェン-3-イル]-2-[2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチルチオフェン-4-イル]ペルフルオロシクロペンテンの合成

【0050】

【化15】



【0051】フラスコに、2-(2-アダマンチル)-3,5-ジメチル-4-ヨードチオフェン707 mg (1.9 mmol)を加えて窒素置換後、THF 60 mlを加え、-60℃以下に保持した。n-BuLi 1.3 ml (2.1 mmol)を滴下して1時間撹拌後、2-メトキシ-3-(ペルフルオロシクロペンテン-1-イル)ベンゾ[b]チオフェン750 mg (2.1 mmol)のTHF溶液を滴下した。徐々に温度を上げながら終夜撹拌した。エーテルで抽出した後、水で洗浄し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。カラムクロマトグラフィ、再結晶により精製した。元素分析で

目的物の生成を確認した。

【0052】

【表3】

	calcd	Found	Δ
C	61.84	61.92	+0.08
H	4.84	4.85	+0.01

m. p. 130.8~133.6℃

収量 500 mg (0.86 mmol)、収率 45%

【0053】

【発明の効果】本発明により、アモルファス状のフォトリソグラフィ材料を得ることができ、これにより従来必要

だった高分子媒体を使用することなくフォトクロミック  
性を有する膜を形成できる。またこれを用いた光学記録

媒体を得ることもできる。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**